

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-119343

(P2004-119343A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl.⁷

F1

テーマコード (参考)

H01B 1/06

H01B 1/06

A

4J002

C08G 65/04

C08G 65/04

4J005

C08K 3/10

C08K 3/10

5G301

C08K 3/20

C08K 3/20

5H029

C08L 71/02

C08L 71/02

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-285069 (P2002-285069)

(22) 出願日 平成14年9月30日 (2002.9.30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 西尾 英之

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 大西 秀典

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

Fターム (参考) 4J002 CH021 DD057 DE026 DF037 DG047

DK007 FD117 FD206 GQ00

4J005 AA04 BD00

5G301 CA30 CD01

5H029 AJ14 AJ15 AL02 AL06 AM16

BJ04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質用成形材料並びに高分子固体電解質成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 イオン伝導性及び機械的強度に優れる高分子固体電解質成形体を得るのに好適な、成形加工性に優れる高分子固体電解質用成形材料、該成形材料を成形して成る高分子固体電解質成形体及び該成形材料を用いて高分子固体電解質成形体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る高分子固体電解質用成形材料、及び、水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る高分子固体電解質用成形材料。該重合体に可溶な電解質塩化合物を、混合、成形して高分子固体電解質成形体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る高分子固体電解質用成形材料。

【請求項2】

ポリエーテル重合体が、エチレンオキシド単量体単位(A)を70～99モル%含有し、10万～150万の重量平均分子量(Mw)を有するものである請求項1記載の成形材料。

【請求項3】

請求項1又は2記載の成形材料と、ポリエーテル重合体に可溶性電解質塩化合物とを、混合、成形して成る高分子固体電解質成形体。 10

【請求項4】

高分子固体電解質成形体がカソードフィルムである請求項3記載の高分子固体電解質成形体。

【請求項5】

水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る高分子固体電解質用成形材料と、該重合体に可溶性電解質塩化合物とを、混合、成形することを特徴とする高分子固体電解質成形体の製造方法。

【請求項6】

高分子固体電解質成形体の水分含有量が50～1,000ppmである請求項5記載の製造方法。 20

【請求項7】

押出成形法により成形する請求項5又は6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池等の電気化学デバイスに好適に用いられる高分子固体電解質用の成形材料並びに該成形材料を成形して成る高分子固体電解質及びその製造方法に関し、特にリチウム電池用として好適な高分子固体電解質用の成形材料並びに該成形材料を成形して成る高分子固体電解質及びその製造方法に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

従来、電池用電解質は、イオン伝導性の点から液状あるいはゲル状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあることから強度の高い外装を使用しなければならず、電池の小型軽量化に限界があることなどの問題点が指摘されている。

【0003】

これに対し高分子固体電解質が検討されている。高分子固体電解質は、加工性や柔軟性に優れることから電池形状の自由度が高く、さらには電解液を含まないことから安全性の面でもその開発が期待されている。

【0004】

例えば、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体にアルカリ金属塩を含有させてイオン伝導性固体電解質に応用する試みが既に提案されているが(例えば、特許文献1～3参照)、イオン伝導性、機械的特性ともにより一層の向上が求められている。さらに、高分子固体電解質が電池等に使用される場合、その製造工程においてフィルム状で取り扱われるため、フィルム加工に適した材料であることも必要とされている。また電池出力を向上させるためにはフィルムを出来るだけ薄膜化することが求められている。 40

【0005】

ところで、薄膜であっても機械的強度に優れる高分子固体電解質フィルムを得るためには、電解質用の成形材料として、引張弾性率等の機械的物性に優れる高分子材料が必要となるが、そのような高分子材料は一般的に成形加工時の熔融粘度が高く流動性が悪い。そこ 50

で、熔融粘度を下げる目的で固体電解質用の高分子材料に可塑剤を配合することが通常行われるが、目的とする値まで熔融粘度を低減させるためには可塑剤が多量必要となる。また、多量の可塑剤を使用すると、成形加工時（特に押出成形時）にロール等に粘着し易くなって加工性が悪くなり、得られる高分子固体電解質成形体の機械的強度も低下する。また、高分子固体電解質のイオン伝導性も低下してこれを用いた電池性能も低下する。

【0006】

【特許文献1】

特開昭61-83249号公報

【特許文献2】

特開昭63-136407号公報

【特許文献3】

特開平2-24975号公報等

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、イオン伝導性及び機械的強度に優れる高分子固体電解質成形体を得るのに好適な、成形加工性に優れた高分子固体電解質用成形材料、該成形材料を成形して成る高分子固体電解質成形体及び該成形材料を用いて高分子固体電解質成形体を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定量の水分を含むポリエーテル重合体を用いて高分子固体電解質フィルムを押出成形すると、水分を含まない場合に比較して熔融粘度が飛躍的に低下して流動性が増す結果、成形加工性に優れ、ロール等からの離型性も向上することを見出した。また、水分を含んでいる成形材料を用いているにもかかわらず、得られる高分子固体電解質成形体は含有水分量が低くイオン伝導性に優れ、機械的強度も優れることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、下記1～7の発明が提供される。

1. 水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る高分子固体電解質用成形材料。

2. ポリエーテル重合体が、エチレンオキシド単量体単位(A)を70～99モル%含有し、10万～150万の重量平均分子量(Mw)を有するものである上記1記載の成形材料。

3. 上記1又は2記載の成形材料と、ポリエーテル重合体に可溶な電解質塩化合物とを、混合、成形して成る高分子固体電解質成形体。

4. 高分子固体電解質成形体がカソードフィルムである上記3記載の高分子固体電解質成形体。

5. 水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る高分子固体電解質用成形材料と、該重合体に可溶な電解質塩化合物とを、混合、成形することを特徴とする高分子固体電解質成形体の製造方法。

6. 高分子固体電解質成形体の水分含有量が50～1,000ppmである上記5記載の製造方法。

7. 押出成形法により成形する上記5又は6記載の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子固体電解質用成形材料は、水分含有量が400～5,000ppmであるポリエーテル重合体から成る。

高分子固体電解質は、水分を含んでいると電解質塩化合物等と反応して電池性能を低下させるため、その材料となるポリエーテル重合体の水分含有量を極力低減させるのが一般的である。しかし、本発明の成形材料は、高分子固体電解質の材料に通常含まれる水準を超

10

20

30

40

50

えた水分を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

本発明の成形材料のポリエーテル重合体中に含まれる水分量は、好ましくは700～4,000ppm、より好ましくは1,000～3,000ppmである。ポリエーテル重合体の水分含有量が過度に少ないと、成形時の熔融粘度の低下が不十分で薄膜の高分子固体電解質フィルムが得られなくなるおそれがある。一方、水分含有量が過度に大きいと、得られる高分子固体電解質フィルムの水分量が多くなり、これを用いた電池の充放電特性等の電池性能が低下するおそれがある。

本発明の高分子固体電解質用成形材料は、それに特定量含まれる水分が顕著な可塑化作用を有し、例えば押出成形の場合には押出機のダイ圧を低く安定化させるので、薄いフィルムを円滑に製造することを可能にする一方、得られるフィルムの水分量は、高分子固体電解質としての許容量よりも少なくなるために、このフィルムを電池に利用することによりイオン導電性の向上した高出力電池を得ることを可能にするものである。

【 0 0 1 2 】

本発明に用いるポリエーテル重合体は、オキシラン単量体を開環重合して得られるオキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とするものであれば特に限定されない。オキシラン単量体の種類も特に限定されないが、本発明に用いるポリエーテル重合体は、エチレンオキシド単量体単位(A)を主構造単位とするものが好ましく、該単量体単位(A)を、重合体全繰り返し単位中、好ましくは70～99モル%含有し、エチレンオキシド単量体単位(A)と共重合可能なオキシラン単量体単位(B)を30～1モル%含有するものであることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

ポリエーテル重合体中のエチレンオキシド単量体単位(A)量は、より好ましくは80～98モル%、特に好ましくは90～97モル%である。エチレンオキシド単量体単位(A)量が少なすぎると、このポリエーテル重合体を含有してなる高分子固体電解質用成形材料を成形して成る高分子固体電解質成形体の機械的強度が不足し、押出フィルムの場合にはロール等に粘着しやすくなるため安定的に薄膜フィルムを成形することが困難になる恐れがある。エチレンオキシド単量体単位(A)量が多すぎると得られる高分子固体電解質成形体のイオン伝導度が低下し低温での電池特性が低下する恐れがある。

【 0 0 1 4 】

ポリエーテル重合体中の上記オキシラン単量体単位(B)量は、より好ましくは2～20モル%、特に好ましくは7～10モル%である。

前記オキシラン単量体単位(B)の構成成分である、エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体(b)としては、炭素数3～20のアルキレンオキシド、炭素数1～10のグリシジルエーテル、ビニル化合物オキシド、などが挙げられる。

炭素数3～20のアルキレンオキシドの具体例としては、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシイソブタン、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン、1,2-エポキシエイコサンなどの鎖状アルキレンオキシド；1,2-エポキシシクロペンタン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロドデカンなどのシクロアルキレンオキシド；などが挙げられる。炭素数1～10のグリシジルエーテルの具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどのアルキルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテルなどのアリールグリシジルエーテル；などが挙げられる。ビニル化合物オキシドの具体例としては、スチレンオキシドなどが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、鎖状アルキレンオキシドが好ましく、重合反応性の高いプロピレンオキシド、1,2-エポキシブタンが最も好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、オキシラン単量体(b)は、上記単量体以外に、ビニルシクロヘキセンジオキシド

、ブタジエンジオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのジエポキシ化合物を含んでいてもよい。オキシラン単量体 (b) 中にこれらの化合物を含むと、これを用いて得られるオキシラン単量体単位 (B) に分岐構造を導入することがきる。ジエポキシ化合物の含有量は、オキシラン単量体 (b) とエチレンオキシド単量体との合計量に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 モル%である。

【0016】

本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合には、前記オキシラン単量体 (b) は、その少なくとも一部として架橋性官能基を有するオキシラン単量体 (c) (架橋性オキシラン単量体 (c)) を含んでいるのが好ましい。架橋性官能基とは、加熱や
10 活性放射線照射などにより架橋構造を形成し得る官能基である。オキシラン単量体 (b) の一部として架橋性オキシラン単量体 (c) を使用すると、本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合に、その架橋が容易になり、強度の高い高分子固体電解質フィルムを容易に得ることができる。その場合、架橋性オキシラン単量体 (c) の含有量は、ポリエーテル重合体の重合に用いる全オキシラン単量体に対し、通常 9 モル%以下、好ましくは 7 モル%以下、より好ましくは 5 モル%以下である。その含有量が多すぎると、成形前に成形材料がゲル化反応等起こし易くなって成形加工性が低下するおそれがある。

【0017】

架橋性オキシラン単量体 (c) としては、エポキシ化合物のハロゲン化物、ビニル基を有
20 するエポキシ化合物などが挙げられる。エポキシ化合物のハロゲン化物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、エピヨードヒドリン、エピフルオロヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリンなどのハロゲン化アルキレンオキシド；p-クロロスチレンオキシド；ジブromoフェニルグリシジルエーテル；などが挙げられる。

また、ビニル基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、o-アリルフェニルグリシジルエーテルなどのエチレン性不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロ
30 ロブレンモノエポキシド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘ
30 プテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。

架橋性オキシラン単量体 (c) は一種類のみを用いても、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、ハロゲン化アルキレンオキシドやエチレン性不飽和グリシジルエーテルが
40 好ましく、アリルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンが特に好ましい。

【0018】

上記オキシラン単量体を開環重合するための重合触媒としては、特に限定されず、例えば、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンとを反応させた触媒 (特公昭 35-1579
7 号公報)、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンとを反応させた触
媒 (特公昭 46-27534 号公報)、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロ
ウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒 (特公昭 56-51171 号公報)、
アルミニウムアルコキサイドの部分加水分解物と有機亜鉛化合物とからなる触媒 (特公昭
43-2945 号公報)、有機亜鉛化合物と多価アルコールとからなる触媒 (特公昭 45-
7751 号公報)、ジアルキル亜鉛と水とからなる触媒 (特公昭 36-3394 号公報
50) などの、オキシラン化合物の開環重合触媒として従来公知の重合触媒を用いることがで

きる。

中でも、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒を用いると、フィルム強度を低下させる要因となるトルエン不溶分の生成が少なくなり好ましい。

【 0 0 1 9 】

重合溶媒は、重合触媒を失活させないものであれば特に限定されない。例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが用いられる。

重合方法としては、溶液重合法または溶媒スラリー重合法などの重合法を用いることができるが、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロペンタンなどの溶媒を用いた溶媒スラリー重合法を用いるのが好ましい。

溶媒スラリー重合においては、重合に使用する単量体のうち、溶媒に不溶な重合体を与える単量体と溶媒に可溶な重合体を与える単量体とで予め触媒を処理しておくことが、重合反応系の安定性の観点から好ましい。触媒の処理は、触媒成分と少量の上記各単量体とを混合し、0～100℃、好ましくは30～50℃の温度で3～30分熟成させればよい。このようにして熟成した触媒の使用によって重合缶への重合体の付着を防止することができる。

重合反応は、0～100℃、好ましくは30～70℃で、回分式、半回分式、連続式などの任意の方法で行うことができる。

【 0 0 2 0 】

本発明で使用するポリエーテル重合体の水分含有量の調整方法としては、(1) 重合終了時の重合反応混合物に所定量の水分を添加し、次いで重合体を回収し、水分含有量が目的とする量になるまで乾燥する方法、(2) 重合体を重合反応混合物から回収して乾燥する際に、一定濃度の水分を含む不活性ガスを乾燥器内に導入したり、乾燥条件を制御したりして重合体中の水分含有量が目的とする量になるまで乾燥する方法、(3) 重合体を回収後に、水分含有量が400ppm未満になるまで一旦乾燥し、次いで、一定濃度の水分を含む不活性ガスや大気などと一定時間接触させて水分含有量が目的となる量になるまで吸湿させる方法、などが挙げられるが、これらの方法に限定されない。また、これらの方法は組み合わせてもよい。

例えば上記(1)の方法においては、重合に用いる単量体、重合溶媒及び重合触媒を全て脱水処理し、無水の不活性ガスで置換した反応器中で重合した後、得られる重合反応混合物に蒸留水を添加し、ポリエーテル重合体を回収する。この際、最終的に得られるポリエーテル重合体中の水分含有量を目的値にするために必要な、重合反応混合物に添加する水分量は、予め実験により求めておき、ポリエーテル重合体の回収条件(乾燥条件等)も決めておけばよい。

【 0 0 2 1 】

本発明で使用するポリエーテル重合体は、その重量平均分子量(M_w)が好ましくは10万～150万、より好ましくは15万～100万、特に好ましくは20万～60万で、分子量分布(M_w/M_n 、ここで M_n は数平均分子量)が好ましくは1.5～1.3、より好ましくは1.6～1.2、特に好ましくは1.7～1.1の重合体である。

M_w が上記範囲であると、これを用いた高分子固体電解質用成形材料のフィルム押出成形加工時の流動性および形状保持性並びに得られる高分子固体電解質フィルムの柔軟性および機械的強度に優れる。 M_w が大きすぎると熔融粘度が高く、成形機のトルクやダイ圧が上昇するため成形加工が困難となる恐れがある。 M_w が小さすぎると得られる高分子固体電解質フィルムの機械的強度が不足してフィルムが破れ易く、フィルムが粘着し易くなるため、薄膜フィルムを安定的に成形することが困難になる。また、 M_w/M_n の値が大きすぎると、フィルム成形時の熔融粘度が高いため、押出成形時にダイ圧力が上昇して加工困難になったり、押出成形の後にフィルムがロールに粘着しやすくなったりするおそれがある。

【 0 0 2 2 】

本発明の成形材料には、必要に応じて、老化防止剤、光安定剤、滑剤、滑剤、難燃剤、防微剤、帯電防止剤、着色剤、補強材、充填剤などの添加剤を加えてもよい。

老化防止剤は特に限定されないが、フェノール系老化防止剤が好ましく、ヒンダードフェノール系老化防止剤が特に好ましい。

補強剤は特に限定されないが、通常、アルミニウム、珪素、チタン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の酸化物が用いられる。特に、シリカが補強効果が高く、加工性の改善効果が大きいので好ましい。シリカの表面積は特に制限されないが、窒素吸着比表面積（BET法）で、通常、 $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $70 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $90 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。一般的にシリカ表面を覆っているシラノール基はリチウム金属やリチウム塩と反応して電池性能を損なう原因となるため、シリカとしては表面のシラノール基をメチル基等の疎水基に置き換えた疎水性シリカが特に好ましい。補強剤の配合量はポリエーテル重合体に対して $0 \sim 50$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $1 \sim 20$ 重量%である。補強剤が多すぎると高分子固体電解質フィルムあるいはカソードフィルムの柔軟性が損なわれ、イオン伝導性が低くなる恐れがある。

【0023】

本発明の高分子固体電解質成形体は、上記本発明の成形材料と、ポリエーテル重合体に可溶な電解質塩化合物とを、混合、成形して成るものである。

電解質塩化合物としては、高分子固体電解質を用いた電池に使用され、カソードで生成した陽イオンをアノードで生成した陰イオンと結合させるために、該陽イオンを移動させ得る化合物であって、本発明に用いるポリエーテル重合体に可溶のものであれば特に限定されない。また、本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合には架橋後も可溶である必要がある。このような電解質塩化合物の具体例としては、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホンニル）イミドイオン、ビス（ヘプタフルオロプロピルスルホンニル）イミドイオン、トリフルオロスルホンイミドイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、及び7, 7, 8, 8-テトラシアノー-p-キノジメタンイオンからなる群から選ばれた陰イオンと、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、CaおよびBaからなる群から選ばれた金属の陽イオンとからなる塩が挙げられる。特に、高分子固体電解質成形体をリチウムポリマー電池に用いる場合には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ がより好ましい。

【0024】

これらアルカリ金属塩は2種以上併用してもよい。ポリエーテル重合体に対する電解質塩化合物の使用量は、（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体中のエーテル酸素の総モル数）が通常 $0.001 \sim 5$ 、好ましくは $0.005 \sim 3$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1$ となる量である。電解質塩化合物の使用量が多すぎると加工性、成形性および得られた高分子固体電解質フィルムの機械的強度が低下したり、イオン伝導性が低下する場合がある。また、電解質塩化合物の量が少なすぎると、高分子固体電解質成形体のイオン伝導性が低くなり電池性能が低下する。

【0025】

本発明の高分子固体電解質成形体は、電池の、カソード材料及びイオン伝導性電解質などとして用いることができるが、特にイオン伝導性電解質として用いる場合には、本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いるのが好ましい。

本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合、成形材料を成形後に、又は成形と同時に架橋する。架橋方法としては特に限定されず、例えば、ラジカル開始剤、硫黄、メルカプトトリアジン類、チオウレア類などの架橋剤を配合して加熱により架橋す

る方法や、活性放射線によって架橋する方法が挙げられる。中でも、有機過酸化物、アゾ化合物等のラジカル開始剤を用いて架橋する方法や、紫外線、可視光線、電子線等の活性放射線によって架橋する方法が好ましい。これらの方法で架橋する場合には、前述の架橋性オキシラン単量体 (c) を共重合させたポリエーテル重合体を用いるのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノ、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート等のパーオキシケタール類；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類；ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサノ、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン等のジアルキルパーオキシド類；ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル類などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾニトリル化合物；

2, 2'-アゾビス { 2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド }、2, 2'-アゾビス { 2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド }、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド] 等のアゾアミド化合物；

2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [N- (4-クロロフェニル) -2-メチルプロピオンアミジン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [N- (ヒドロキシフェニル) -2-メチルプロピオンアミジン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (フェニルメチル) プロピオンアミジン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (2-プロペニル) プロピオンアミジン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [N- (2-ヒドロキシエチル) -2-メチルプロピオンアミジン] 二塩酸塩等のアゾアミジン化合物などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

架橋剤の配合量は、ポリエーテル重合体 100 重量部あたり、通常 0. 1 ~ 10 重量部、好ましくは 0. 2 ~ 7 重量部、より好ましくは 0. 3 ~ 5 重量部である。

【 0 0 2 9 】

架橋剤を用いる場合には、必要により、架橋助剤を併用することができる。

有機過酸化物架橋剤やアゾ化合物架橋剤と組み合わせて用いる架橋助剤としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物；水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛などの金属炭酸塩；ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩などが挙げられる。また、有機過酸化物を使用した場合には、分子内に少なくとも2つの架橋性の不飽和結合を有する化合物を使用できる。その具体例としては、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、N, N-m-フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、液状ビニルポリブタジエンなどが挙げられる。これら架橋助剤を2種類以上組み合わせて使用することもできる。架橋助剤の使用量の上限は、

ポリエーテル重合体100重量部あたり、好ましくは20重量部、より好ましくは15重量部、特に好ましくは10重量部である。架橋助剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物の表面へのブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりする場合がある。

【0030】

紫外線、電子線などの活性放射線による架橋を行う場合は、必要に応じて光架橋剤を添加してもよい。光架橋剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、トリメチルシリルベンゾフェノン、ベンゾイン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテルアントラキノン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

10

【0031】

イオン伝導性を向上させる目的で、本発明の成形材料に有機溶媒や可塑剤を添加してもよい。有機溶媒としては、非プロトン性のエステル類やエーテル類が好ましい。また可塑剤としては、分子量5000以下のポリアルキレングリコールが好ましい。これらの具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルが挙げられる。

【0032】

本発明の高分子固体電解質成形体を成形する際には、上記ポリエーテル重合体、電解質塩化合物及び必要に応じてその他の上記配合剤を、予め、ロールやバンパリーミキサー等により公知の方法で混合してから成形してもよいし、成形時に、例えば押出機中で混合、成形してもよい。混合の際の上記各成分の配合順序は、特に限定されないが、熱で分解しにくい成分を十分に混合した後、熱により反応・分解しやすい成分(例えば架橋剤、架橋促進剤など)を短時間に混合することが好ましい。有機溶媒や可塑剤を添加する場合は成形架橋した後に長時間かけて含浸させてもよいし、混合時に同時に添加してもよい。

20

【0033】

高分子固体電解質成形体の形状としては、板状、シート状及びフィルム状などが挙げられるが、電池の高分子固体電解質として用いる場合にはフィルム状で用いるのが好ましい。また、成形法としては、押出成形法、プレス成形法、射出成形法及び溶液キャスト法などを用いることができるが、本発明の高分子固体電解質成形体は、その表面精度、生産性等の観点より、押出成形法により得られたものが好ましい。特に押出成形によりフィルム状に成形した場合に、押出時の流動性や押出しフィルムのロール離型性に優れ好適である。また、押出成形法によりフィルム成形を行う場合は、二軸押出機を用いたダイ押出法によるのが最も好ましい。本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合には、成形方法、架橋方法、架橋物の形状などに応じて、成形と架橋を同時に行ってもよいし、成形後に架橋してもよい。

30

【0034】

二軸押出成形法により本発明の高分子固体電解質フィルムを成形する場合に、その成形方法は特に限定されないが、ゴムの加工に一般的に採用されている押出成形法を用いることができる。すなわち、本発明の成形材料を、押出機のホッパからフィードしてスクリュに巻き込ませ、バレルからの加熱によりポリエーテル重合体を軟化させつつスクリュの回転でヘッド部に送り、これをヘッド部に設置したフィルムダイスに通すことにより、目的のフィルム状成形体を得る。電解質塩化合物、及び後述するカソードとして用いる場合に配合する活物質やカーボン、必要に応じて配合する可塑剤等の他の配合剤は、成形時に配合する場合は二軸押出機のホッパー入口からポリエーテル重合体と一緒に供給しても良いし、バレルの途中から供給しても良い。バレルの長さ(L)と内径(D)との比は、通常10/1~30/1、バレル温度は、通常50~120℃、ヘッド温度は、通常60~130℃、ダイス温度は、通常70~130℃で行われる。

40

【0035】

押出成形して得られる高分子固体電解質フィルム厚さは、通常10~50μm、好ましくは15~30μmである。カソードフィルムの厚さは、通常20~150μm、好ましくは

50

は 30 ~ 100 μm である。厚さが過度に薄いと製造の安定性に欠けるおそれがあり、逆に過度に厚いとイオン伝導性が低下して電池の出力を上げられない可能性がある。

【 0036 】

本発明の高分子固体電解質成形体は、電池の、カソード及びイオン伝導性電解質として好適に用いることができる。

本発明の高分子固体電解質成形体を好適に適用できる電池の種類は特に限定されないが、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属系電池、亜鉛-塩化銀、マグネシウム-塩化銀、マグネシウム-塩化銅等のハロゲン塩電池、ニッケル-水素電池等のプロトン伝導型電池等が挙げられる。中でも、高電圧、高エネルギーで且つイオン伝導度が固体電解質中で高いリチウム電池が好ましい。また、電池の形態としては、電解質が電解液を含まずに、高分子固体電解質のみからなる電池が最も好ましい。

【 0037 】

上記電池がリチウム電池である場合には、カソードフィルム、アノードフィルム及びイオン伝導性電解質フィルムを備えてなることが好ましく、カソードフィルム及びイオン伝導性電解質フィルムの少なくともいずれかが本発明の高分子固体電解質成形体から成るものである。

本発明の高分子固体電解質成形体をイオン伝導性電解質として用いる場合には前述の如く架橋成形体を用いるのが好ましい。イオン伝導性電解質は、主としてカソードとアノードとの間において電解液に代替するイオン伝導性の電解質膜として機能するとともに、カソードとアノードのセパレーターとしても機能するものである。

【 0038 】

本発明の高分子固体電解質成形体を上記の電池のカソードとして使用する場合には、本発明の高分子固体電解質用成形材料を成形する際に、活物質微粒子及び導電性微粒子を配合する。活物質としては、 LiCoO_2 、リチウムマンガ複合酸化物、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、リチウムバナジウム複合酸化物等が使用できる。これらの平均粒子径は特に限定されないが、成形体をフィルム状で使用する場合には、好ましくは 0.5 ~ 30 μm 、より好ましくは 0.6 ~ 20 μm である。これらの粒子径が大きすぎると、成形体の表面平滑性が低下する場合があります、また小さすぎると分散が困難になる。これらの配合量としては、ポリエーテル重合体に対して重量基準で好ましくは 0.1 ~ 50 倍、より好ましくは 0.3 ~ 20 倍、特に好ましくは 0.5 ~ 1.0 倍である。活物質量が少なすぎると、カソードの電極機能が不十分になることがあり、逆に多すぎると、分散性が低下して加工困難となるおそれがある。

導電性微粒子の例としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等があげられ、好ましくはケッチェンブラックが用いられる。これらの配合量は好ましくは活物質 100 重量部あたり 1 ~ 20 重量部、好ましくは 2 ~ 15 重量部である。導電性微粒子の量が少なすぎるとカソードの導電性が不十分になり、逆に多すぎると分散が困難になる。

上記の場合において、活物質及び導電性微粒子のバインダーとしても本発明の高分子固体電解質組成物を用いることが好ましい。

アノード材料としては、金属リチウムやリチウムの吸蔵、放出が可能な合金、酸化物及びカーボン材料を使用することができる。

【 0039 】

【 実施例 】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。使用した溶媒、単量体などは、全て脱気脱水処理を行ったものを用いた。比較例及び実施例におけるすべての操作は不活性ガス中、無水の条件で行った。なお、実施例および比較例中の部および%は、断りのない限り重量基準である。

【 0040 】

(1) 重合体組成

ポリエーテル重合体のポリマー組成は、500 MHz ^1H -NMR、及び C_{13} -NMR

を用いて測定した。

【 0 0 4 1 】

(2) 水分含有量

ポリエーテル重合体の水分含有量は、該重合体のトルエン溶液中の水分をカールフィッシャー水分測定器で測定し、溶解に使用した溶媒トルエンの水分測定値をブランクとして引き算した上で、トルエン溶液の濃度で換算してポリマー中の水分値を算出した。

【 0 0 4 2 】

(3) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n)

M_w および M_w / M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用いて以下の条件により測定した。

10

装置：東ソー株式会社製 G P C システム

カラム：東ソー株式会社製 G 7 0 0 0 H H R + G M H H R - H

溶媒：DMF (リチウムプロマイド 5 m m o l / L)

流速：1 m l / m i n カラム温度：4 0 ℃

分子量標準物質：ポリマーラボラトリー社製標準ポリスチレン

【 0 0 4 3 】

(4) バレル圧

フィルム押出成形時に、ダイ先端より 1 5 m m 手前のバレル部に設置した圧力計 (D y n i s c o 社製) を用いて、成形材料のバレル通過時の圧力 (バレル圧力) を測定した。圧力が変動する場合は、その変動する圧力領域の平均値とした。単位 M P a 。

20

【 0 0 4 4 】

(5) フィルム強度

ブラベンダー混練機でポリエーテル重合体 1 0 0 部とビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム 2 2 部を混練し、これを用いて、J I S K 6 2 5 1 にしたがひ、厚み 2 m m の 3 号ダンベル試料片を作成し、引張強度を測定して評価した。

【 0 0 4 5 】

(6) フィルム粘着性

以下の方法により、ポリプロピレン (以下、P P と記すことがある。) フィルムからの試料の剥離性を試験することによりフィルムの粘着性を評価した。ブラベンダー混練機で混練したカソード用組成物 (ポリエーテル重合体 1 0 0 部、コバルト酸リチウム 3 3 0 部、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム 2 1 部、ケッチェンブラック 1 4 部) を 2 枚の P P フィルムの間に挟み、1 0 0 ℃、2 分、5 M P a でプレス処理した。これを幅 1 インチの短冊状に打ち抜いてから片面の P P フィルムを一部剥がし、剥がした両方の端部を引張試験機にセットして正極用組成物フィルムの P P フィルムからの剥離強度を 2 3 ℃において 5 0 0 m m / 分の引張速度で測定した。

30

【 0 0 4 6 】

(7) イオン伝導度

イオン伝導度の測定は、ポリエーテル重合体 1 0 0 部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム 2 0 部をブラベンダー混練機で練り込んだ組成物を厚さ 2 m m のシートにプレス加工し、温度 3 0 ℃、圧力 1 m m H g 以下で 7 2 時間真空乾燥して得たシートを白金電極ではさみ、電圧 0 . 5 V、周波数範囲 5 H z ~ 1 3 M H z の交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

40

【 0 0 4 7 】

(8) 電池のサイクル特性

ポリエーテル重合体 3 0 0 0 部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウムを電解質塩のモル数 / ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数の比が 0 . 0 5 となるように添加し、光架橋剤ベンジルジメチルケタールを 3 部加えてよく混合して高分子固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押し出し機に供給し、スクリー温度 8 0 ℃、回転数 1 5 0 r p m、ダイ温度 1 5 5 ℃で押し出した。押し出されたフィルムをポリプロピレン (P P) フィルムに連続的に張り付け、U V 照射によって架橋した。P P フィルム上の高分

50

子固体電解質薄膜を剥離して得られた平均厚さ50 μ mの高分子固体電解質フィルムを各実施例、比較例で得られたカソードフィルムをリチウム金属箔で挟み込み、張り合わせることで電池を組み立てた。20mm \times 20mmの大きさの電池の充放電特性を調べた。

4. 2Vまで0.2mAで充電し、2.7Vまで0.2mAで放電する定電流充放電試験を行った。3サイクル目の放電容量を100%とするときの、10サイクル目および50サイクル目放電容量の割合(百分率)を調べた。この値が大きいほど放電容量減が少なく、良い結果である。

【0048】

参考例1(成形材料Aの製造)

攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、トリイソブチルアルミニウム65.1部、トルエン217.9部、及びジエチルエーテル121.6部を仕込んだ。内温を30℃に設定して攪拌しながらリン酸11.26部を10分間かけて一定速度で添加した。これにトリエチルアミン4.97部を添加し、60℃で2時間熟成反応し、触媒溶液を得た。

【0049】

攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、n-ヘキサン151.4部と上記触媒溶液63.3部を仕込んだ。内温を30℃に設定して、攪拌しながら、エチレンオキシドを7.4部加えて反応させ、次いで、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの等重量混合単量体を14.7部加えて反応させ、シードを形成した。

【0050】

内温を60℃に設定して、シードを形成した重合反応液に、エチレンオキシド439.6部(92モル%)、プロピレンオキシド50.4部(8モル%)、n-ヘキサン427.4部からなる混合溶液を5時間かけて連続的に等速度で添加した。添加終了後、反応を2時間継続した。重合反応率は98%であった。得られたスラリーに、老化防止剤として4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)の5%のトルエン溶液42.4部を添加攪拌した。その後、水分調整のため攪拌しているスラリー中に蒸留水を0.4部添加した。ポリマーグラムをろ過後、40℃で真空乾燥して粉体状の重合体を得た。

【0051】

このようにして得られたポリエーテル重合体Aの組成(各単量体単位の含有量)は、エチレンオキシド単位(EO)91.5モル%、プロピレンオキシド単位(PO)8.5モル%であった。また、この重合体のMwは350,000、Mw/Mnは10.2、水分は650ppmであった。

【0052】

参考例2(成形材料B~Eの製造)

蒸留水添加量を、それぞれ、0.8部、1.5部、0.1部及び2.7部に代えた以外は、実施例1と同様に操作し、水分含有量がそれぞれ、1,550ppm、3,000ppm、200ppm及び5,500ppmであるポリエーテル重合体から成る成形材料B、C、D及びEを得た。それぞれのポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体(EO)単体量、Mw及びMw/Mnを表1に示した。

【0053】

参考例3(成形材料Fの製造)

触媒調製時、リン酸添加量を14.5部、トリエチルアミン添加量を3.31部、蒸留水添加量を0.1部に代えた以外は参考例1と同様に操作し、水分含有量が200ppmであるポリエーテル重合体から成る成形材料Fを得た。ポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体(EO)単体量、Mw、Mw/Mnを表1に示した。

【0054】

実施例1

100部の成形材料Aにビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム22部を混合して高分子固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押出機に供給し、バレルの途中

からコバルト酸リチウム 330 部、ケッチェンブラック 13 部を供給してスクリー温度 80℃、回転数 150 rpm、ダイ温度 155℃で押し出した。押し出されたフィルムはロール上で連続的にポリプロピレンフィルムとアルミ箔で挟み込んで巻き取った。上記方法により押出機内のバレル圧を測定し、押出成形加工性の指標として評価した。また、フィルムの機械強度、粘着性（ポリプロピレンフィルムからの離型性）、イオン伝導度及び電池のサイクル特性を上記方法で評価した。結果を表 1 に記す。

【 0 0 5 5 】

実施例 2、実施例 3

成形材料 A に代えてそれぞれ成形材料 B 及び成形材料 C を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてカソード用フィルムを押出成形して評価した。結果を表 1 に記載した。

10

【 0 0 5 6 】

比較例 1、比較例 2、比較例 4

成形材料 A に代えてそれぞれ成形材料 D、E 及び F を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてカソードフィルムを押出成形して評価した。結果を表 1 に記載した。

【 0 0 5 7 】

比較例 3

参考例 1 で成形材料 A に使用したポリエーテル重合体に代えて参考例 2 の成形材料 D に使用したポリエーテル重合体を用い、押出機入口にテトラエチレングリコールジメチルエーテル 20 部を供給したこと以外は実施例 1 と同様にしてカソードフィルムを押出成形して評価した。結果を表 1 に記載した。

20

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

		実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	4
成形材料		A	B	C	D	E	—	F
重合体 物性	EO含有量 (モル%)	91.5	91.4	91.6	91.5	91.5	91.5	91.5
	Mw	350,000	380,000	351,000	340,000	350,000	340,000	200,000
	Mw/Mn	10.2	10.7	10.3	10.5	10.5	10.5	10.5
	水分量 (ppm)	650	1,550	3,000	200	5,500	200	200
配合剤	可塑剤 *1	—	—	—	—	—	20部	—
	バレル圧 MPa	12	10	9	30	8.5	15	12
フィルム 特性	300%引張弾性率	2.8	2.8	2.6	2.8	2.4	0.8	0.8
	剥離強度 (Nm)	0.05	0.05	0.07	0.05	0.08	1.5	2.1
	イオン伝導度 (1/s)	2.3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.8×10^{-5}	2.1×10^{-5}	3.1×10^{-5}	4.1×10^{-5}	2.5×10^{-5}
電池 特性	サイクル特性 10サイクル目 (%)	97	96	93	97	88	94	96
	サイクル特性 50サイクル目 (%)	91	90	88	91	81	88	90

*1 : テトラエチレングリコールジメチルエーテル (ポリエーテル系重合体100部に対する値)

表 1 が示すように、本発明の成形材料 A、B 及び C を用いると、押出成形時の押出機のパレル圧が低くなり、薄いフィルムを効率よく押し出すことができる。

また、得られるフィルムは、機械的強度が高く粘着性が小さい。このフィルムをリチウムポリマー電池のカソードに使用するといずれもサイクル特性の優れた電池が与えられる（実施例 1 ～ 3）。

一方、水分含有量が 200 ppm であるポリエーテル重合体から成る成形材料 D 及び成形材料 F を用いた比較例 1 及び比較例 4 は、押出機のパレル圧が高すぎてフィルムを安定的に成形することが困難であったり、フィルムの機械的強度が低下したりする。また、水分含有量が 5,500 ppm であるポリエーテル重合体から成る成形材料 E を用いた比較例 2 においては、フィルムの引張強度が弱く、得られたフィルムをリチウムポリマー電池のカソードに使用するとサイクル特性に劣っていた。また、水分含有量が 200 ppm であるポリエーテル重合体に可塑剤としてテトラエチレングリコールジメチルエーテルを混練時に用いた比較例 3 においては、樹脂圧力の低下が十分でないばかりでなく、フィルムの引張強度が低下し、粘着性も強いため取り扱いが困難であった。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明の成形材料は、高分子固体電解質成形体に成形する際に成形加工性に優れ、得られた高分子固体電解質成形体は、イオン伝導度が高く、薄くても機械的強度及び離型性に優れる。また、前記高分子固体電解質成形体を有して成る電池は、高出力且つ繰り返し充放電可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/02	H 0 1 M 4/02	D
H 0 1 M 10/40	H 0 1 M 10/40	B

Fターム(参考) 5H050 AA19 AA20 BA11 BA15 CB02 CB07 FA02 FA05 FA18

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the solid polymer electrolyte which fabricates this molding material in the molding material list suitable especially as an object for lithium cells for solid polymer electrolytes, and grows into it, and its manufacture approach about the giant-molecule solid electrolyte which fabricates this molding material in the molding material list for solid polymer electrolytes used suitable for electrochemistry devices, such as a cell, and grows into it, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, troubles, like sheathing with reinforcement high although the thing of liquefied or gel is used from the ion conductivity point, since there is fear of damage on the device by the liquid spill must be used for the electrolyte for cells, and a limitation is in small lightweight-ization of a cell are pointed out.

[0003]

On the other hand, the solid polymer electrolyte is examined. Since a solid polymer electrolyte is excellent in workability or flexibility, its degree of freedom of a cell configuration is high, and since the electrolytic solution is not included further, the development is expected also in respect of safety.

[0004]

For example, although the attempt which an ethylene oxide-propylene oxide copolymer is made to contain an alkali-metal salt, and is applied to an ion conductivity solid electrolyte is already proposed (for example, one to patent reference 3 reference), improvement with much more ion conductivity and mechanical property is called for. Furthermore, since it is dealt with by the shape of a film in the production process when a solid polymer electrolyte is used for a cell etc., it is also needed that it is an ingredient suitable for film processing. Moreover, in order to raise a cell output, thin-film-izing a film as much as possible is called for.

[0005]

By the way, although the polymeric materials which are excellent in mechanical physical properties, such as a modulus of elasticity in tension, are needed as a molding material for electrolytes in order to obtain the solid polymer electrolyte film which is excellent in a mechanical strength, even if it is a thin film, generally the melt viscosity at the time of fabrication is high, and such polymeric materials have a bad fluidity. Then, although blending a plasticizer with the polymeric materials for solid electrolytes for the purpose which lowers melt viscosity is usually performed, it is abundant necessary for [in order to reduce melt viscosity to the value made into the purpose] for a plasticizer. Moreover, if a lot of plasticizers are used, it will become easy to adhere to a roll etc. at the time of fabrication (at the time [Especially] of extrusion molding), workability will worsen, and the mechanical strength of the solid polymer electrolyte Plastic solid acquired will also fall. Moreover, the ion conductivity of a solid polymer electrolyte also falls and the cell engine performance using this also falls.

[0006]

[Patent reference 1]

JP,61-83249,A

[Patent reference 2]

JP,63-136407,A

[Patent reference 3]

JP,2-24975,A etc.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The purpose of this invention is offering the approach of manufacturing a solid polymer electrolyte Plastic solid using the solid polymer electrolyte Plastic solid and this molding material which fabricate the molding material for solid polymer electrolytes and this molding material excellent in suitable fabrication nature to acquire the solid polymer electrolyte Plastic solid which is excellent in ion conductivity and a mechanical strength, and change.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

If extrusion molding of the solid polymer electrolyte film is carried out using the polyether polymer containing the moisture of the amount of specification as a result of inquiring wholeheartedly that said purpose should be attained, as a result of melt viscosity's falling by leaps and bounds as compared with the case where moisture is not included and a fluidity's increasing, this invention persons were excellent in fabrication nature, and found out that the mold-release characteristic from a roll etc. also improved. Moreover, in spite of having used the molding material containing moisture, based on headers and these knowledge, it came to complete this invention for the solid polymer electrolyte Plastic solid acquired excelling [moisture content / content] in ion conductivity low, and a mechanical strength being excellent.

[0009]

According to this invention, invention of following 1-7 is offered in this way.

1. Molding material for solid polymer electrolytes which consists of polyether polymer whose moisture content is 400-5,000 ppm.
2. a polyether polymer — an ethylene oxide monomeric unit (A) — 70 - 99-mol % — the molding material of one above-mentioned publication which is what contains and has the weight average molecular weight (Mw) of 100,000-1,500,000.
3. Solid polymer electrolyte Plastic solid which mixes molding material the above 1 or given in two, and electrolyte salt compound meltable to polyether polymer, fabricates, and changes.
4. Solid polymer electrolyte Plastic solid of three above-mentioned publication whose solid polymer electrolyte Plastic solid is cathodic film.
5. Manufacture approach of solid polymer electrolyte Plastic solid characterized by mixing and fabricating molding material for solid polymer electrolytes which consists of polyether polymer whose moisture content is 400-5,000 ppm, and electrolyte salt compound meltable to this polymer.
6. Manufacture approach of five above-mentioned publication that moisture content of solid polymer electrolyte Plastic solid is 50-1,000 ppm.
7. Manufacture approach the above 5 fabricated by extrusion method, or given in six.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

The molding material for solid polymer electrolytes of this invention consists of the polyether polymer whose moisture content is 400-5,000 ppm.

If the solid polymer electrolyte contains moisture, in order that it may react with an electrolyte salt compound etc. and may reduce the cell engine performance, it is common to reduce the moisture content of the polyether polymer used as the ingredient as much as possible. However, the molding material of this invention is characterized by including the moisture beyond the level usually included in the ingredient of a solid polymer electrolyte.

[0011]

700-4,000 ppm of moisture contents contained in the polyether polymer of the molding material of

this invention are 1,000–3,000 ppm more preferably. When there are too few moisture contents of a polyether polymer, there is a possibility that the fall of the melt viscosity at the time of shaping may be inadequate, and the solid polymer electrolyte film of a thin film may no longer be obtained. On the other hand, when a moisture content is too large, the moisture content of the solid polymer electrolyte film obtained increases, and there is a possibility that cell engine performance, such as the charge-and-discharge property of the cell using this, may fall.

Since the moisture content of the film obtained becomes less than the permissible dose as a solid polymer electrolyte while making it possible to manufacture a thin film smoothly, since the molding material for solid polymer electrolytes of this invention has the plasticization operation with remarkable specific **** rare ***** in it, for example, die ** of an extruder is stabilized low in the case of extrusion molding, it makes it possible to obtain the high power cell whose ion conductivity improved by using this film for a cell.

[0012]

The polyether polymer used for this invention will not be limited especially if the oxy-alkylene repeat unit acquired by carrying out ring opening polymerization of the oxirane monomer is made into a main-structure unit. that to which the polyether polymer used for this invention makes an ethylene oxide monomeric unit (A) a main-structure unit although especially the class of oxirane monomer is not limited, either — desirable — this monomeric unit (A) — all polymer inside of a repeat unit — desirable — 70 – 99-mol % — containing — an ethylene oxide monomeric unit (A) and the oxirane monomeric unit (B) which can be copolymerized — 30 – one-mol % — it is desirable that it is what is contained.

[0013]

the amount of ethylene oxide monomeric units (A) in a polyether polymer — more — desirable — 80 – 98-mol % — it is 90 – 97-mol % especially preferably. The mechanical strengths of the solid polymer electrolyte Plastic solid which fabricates the molding material for solid polymer electrolytes which comes to contain this polyether polymer, and changes when there are too few amounts of ethylene oxide monomeric units (A) run short, and since it becomes easy to adhere to a roll etc. when it is an extruded film, there is a possibility that it may become difficult to fabricate a thin film film stably. There is a possibility that the ionic conductivity of the solid polymer electrolyte Plastic solid which will be acquired if there are too many amounts of ethylene oxide monomeric units (A) may fall, and the cell property in low temperature may fall.

[0014]

the amount of the above-mentioned oxirane monomeric units (B) in a polyether polymer — more — desirable — 2 – 20-mol % — it is 7 – ten-mol % especially preferably.

As the ethylene oxide and the oxirane monomer (b) which can be copolymerized which is the constituent of said oxirane monomeric unit (B), the alkylene oxide of carbon numbers 3–20, the glycidyl ether of carbon numbers 1–10, vinyl compound oxide, etc. are mentioned.

As an example of the alkylene oxide of carbon numbers 3–20 Propylene oxide, 1, 2-epoxy butane, 1, a 2-epoxy-isobutane, 2, 3-epoxy butane, 1, 2-epoxy hexane, 1, 2-epoxy octane, 1, 2-epoxy decane, 1, 2-epoxy tetradecane, 1, 2-epoxy hexadecane, Chain-like alkylene oxide, such as 1, 2-epoxy OKUTA decane, 1, and 2-epoxy eicosane; cyclo alkylene oxide [, such as 1, 2-epoxy cyclopentane, 1, 2-epoxy cyclohexane 1, and 2-epoxy cyclo dodecane,]; etc. is mentioned. As an example of the glycidyl ether of carbon numbers 1–10, aryl glycidyl ether [, such as alkyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether,],, such as methyl glycidyl ether, ethyl glycidyl ether, and butyl glycidyl ether, etc. is mentioned. Styrene oxide etc. is mentioned as an example of vinyl compound oxide. These may use two or more sorts together.

Also in these, chain-like alkylene oxide is desirable and high propylene oxide [of polymerization reactivity], 1, and 2-epoxy butane is the most desirable.

[0015]

Moreover, the oxirane monomer (b) may contain diepoxy compounds, such as vinylcyclohexene dioxide, butadiene dioxide, ethylene glycol diglycidyl ether, and polyethylene glycol diglycidyl ether, in addition to the above-mentioned monomer. if these compounds are included in an oxirane monomer (b), introducing branching structure into the oxirane monomeric unit (B) acquired using this will cut.

The content of a diepoxy compound is 0.1 – five-mol % preferably to the total quantity of an oxirane monomer (b) and an ethylene oxide monomer.

[0016]

When carrying out bridge formation shaping and using the molding material of this invention as a bridge formation Plastic solid, as for said oxirane monomer (b), it is desirable that the oxirane monomer (c) and (cross-linking oxirane monomer (c)) which have a cross-linking functional group as at least the part are included. A cross-linking functional group is a functional group which can form the structure of cross linkage by heating, activity radiation irradiation, etc. If a cross-linking oxirane monomer (c) is used as a part of oxirane monomer (b), when carrying out bridge formation shaping and using the molding material of this invention as a bridge formation Plastic solid, the bridge formation becomes easy and a solid polymer electrolyte film with high reinforcement can be obtained easily. in that case, all the oxirane monomers that use the content of a cross-linking oxirane monomer (c) for the polymerization of a polyether polymer — receiving — usually — less than [9 mol %] — desirable — less than [7 mol %] — it is less than [5 mol %] more preferably. When there are too many the contents, there is a possibility that a molding material may lifting-come to be easy of a gelation reaction etc., and fabrication nature may fall before shaping.

[0017]

As a cross-linking oxirane monomer (c), the halogenide of an epoxy compound, the epoxy compound which has a vinyl group are mentioned. As a halogenide of an epoxy compound, halogenation alkylene oxide; p-chloro styrene oxide; dibromo phenyl-glycidyl-ether [such as epihalohydrin, such as epichlorohydrin, epibromohydrin, EPIYODOHIDORIN, EPIFURUOROHIDRINE compounds, and beta-methyl epichlorohydrin,]; etc. is mentioned, for example.

moreover, as an epoxy compound which has a vinyl group For example, vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, butenyl glycidyl ether, Ethylene nature partial saturation glycidyl ether, such as o-allyl compound phenyl glycidyl ether; Butadiene mono-epoxide, Chloroprene mono-epoxide, 4, a 5-epoxy-2-pentene, 3, a 4-epoxy-1-vinyl cyclohexene, Dienes, such as 1, 2-epoxy -5, and 9-cyclo dodeca diene, or mono-epoxide of a polyene; 3, a 4-epoxy-1-butene, Alkenyl epoxide, such as 1, 2-epoxy-5-hexene, 1, and 2-epoxy-9-decene; Glycidyl acrylate, Glycidyl methacrylate, glycidyl crotonate, glycidyl-4-HEPUTENOETO, A glycidyl sorbate, glycidyl RINORETO, glycidyl-4-methyl-3-PENTENOETO, Glycidyl ester, of ethylene nature unsaturated carboxylic acid, such as glycidyl ester of 3-cyclohexene carboxylic acid and glycidyl ester of a 4-methyl-3-cyclohexene carboxylic acid, etc. is mentioned.

A cross-linking oxirane monomer (c) may use two or more sorts together, using only one kind. Also in these, halogenation alkylene oxide and ethylene nature partial saturation glycidyl ether are desirable, and allyl glycidyl ether and especially epichlorohydrin are desirable.

[0018]

As a polymerization catalyst for carrying out ring opening polymerization of the above-mentioned oxirane monomer The catalyst which it is not limited [catalyst], for example, made water and an acetylacetone react to organic aluminum especially (JP,35-15797,B), The catalyst which made a phosphoric acid and triethylamine react to triisobutylaluminum (JP,46-27534,B), The catalyst which made the organic-acid salt and phosphoric acid of diaza beer cyclo undecene react to triisobutylaluminum (JP,56-51171,B), The catalyst which consists of the partial hydrolysate and the organic zinc compound of aluminum alkoxide (JP,43-2945,B), A well-known polymerization catalyst can be conventionally used as ring-opening-polymerization catalysts of an oxirane compound, such as a catalyst (JP,45-7751,B) which consists of an organic zinc compound and polyhydric alcohol, and a catalyst (JP,36-3394,B) which consists of dialkyl zinc and water.

Especially, when the catalyst which made the organic-acid salt and phosphoric acid of diaza beer cyclo undecene react to triisobutylaluminum is used, the generation of toluene insoluble used as the factor which reduces film reinforcement decreases, and it is desirable.

[0019]

A polymerization solvent will not be limited especially if deactivation of the polymerization catalyst is not carried out. for example, aromatic hydrocarbon; n pentane, such as benzene and toluene, and n- the shape of a chain, such as KISAN, — alicyclic hydrocarbon [such as a saturated hydrocarbon;

cyclopentane and a cyclohexane,]; etc. is used.

As a polymerization method, although polymerization methods, such as a solution polymerization method or a solvent slurry polymerization method, can be used, it is desirable to use the solvent slurry polymerization method using solvents, such as n pentane, n-hexane, and a cyclopentane.

In a solvent slurry polymerization, it is desirable from a viewpoint of the stability of the polymerization system of reaction to process a catalyst beforehand by the monomer which gives an insoluble polymer to a solvent among the monomers used for a polymerization, and the monomer which gives a meltable polymer to a solvent. What is necessary is for processing of a catalyst to mix a catalyst component and each of a small amount of above-mentioned monomer, and just to ripen it at the temperature of 30–50 degrees C preferably 0–100 degrees C for 3 to 30 minutes. Thus, adhesion of a polymer with a polymerization can be prevented by use of the ripe catalyst. 0–100 degrees C, preferably, a polymerization reaction is 30–70 degrees C, and can be performed by the approach of arbitration, such as a batch process, a half-batch process, and continuous system.

[0020]

As the adjustment approach of the moisture content of the polyether polymer used by this invention (1) Add the moisture of the specified quantity to the polymerization reaction mixture at the time of polymerization termination, and, subsequently polymers are collected. In case the approach and (2) polymers which are dried until a moisture content turns into the target amount are collected from a polymerization reaction mixture and it dries How to dry until it introduces the inert gas containing the moisture of fixed concentration in an oven, or it controls desiccation conditions and the moisture content in a polymer turns into the target amount, (3) Although the approach of making it absorb moisture until it becomes the amount from which it once dries until a moisture content is set to less than 400 ppm, and fixed time amount contact is subsequently carried out with inert gas, atmospheric air, etc. containing the moisture of fixed concentration, and a moisture content serves as the purpose after collecting polymers etc. is mentioned, it is not limited to these approaches. Moreover, these approaches may be combined.

For example, in the approach of the above (1), after carrying out dehydration processing of all of the monomer and polymerization solvent which are used for a polymerization, and the polymerization catalyst and carrying out a polymerization in the reactor permuted with anhydrous inert gas, distilled water is added to the polymerization reaction mixture obtained, and polyether polymers are collected. Under the present circumstances, the moisture content added to a polymerization reaction mixture required in order to make into the purpose value the moisture content in the polyether polymer finally obtained is beforehand calculated by experiment, and should just also determine the recovery conditions (desiccation conditions etc.) of a polyether polymer.

[0021]

the polyether polymer used by this invention — the weight average molecular weight (M_w) — desirable — 100,000–1,500,000 — more — desirable — 150,000–1 million — especially — desirable — 200,000–600,000 — it is — molecular weight distribution (M_n is number average molecular weight M_w/M_n and here) — desirable — 1.5–13 — more — desirable — 1.6–12 — it is the polymer of 1.7–11 especially preferably.

It excels in the flexibility and the mechanical strength of a solid polymer electrolyte film which are obtained by the fluidity at the time of film extrusion-molding processing of the molding material for solid polymer electrolytes [be / M_w / the above-mentioned range] using this, and the configuration holdout list. When M_w is too large, melt viscosity is high, and since the torque and die ** of a making machine go up, there is a possibility that fabrication may become difficult. Since the mechanical strength of the solid polymer electrolyte film which will be obtained if M_w is too small is insufficient, a film tends to be torn and a film becomes easy to stick, it becomes difficult to fabricate a thin film film stably. Moreover, when the value of M_w/M_n is too large, since the melt viscosity at the time of film shaping is high, a die pressure rises at the time of extrusion molding, it becomes processing difficulty or a possibility that a film may become easy to adhere to a roll is after extrusion molding.

[0022]

Additives, such as an antioxidant, light stabilizer, lubricant, lubricant, a flame retarder, an antifungal agent, an antistatic agent, a coloring agent, reinforcing materials, and a bulking agent, may be added

to the molding material of this invention if needed.

Although especially an antioxidant is not limited, a phenol system antioxidant is desirable and especially a hindered phenol system antioxidant is desirable.

Although especially a reinforcing agent is not limited, oxides, such as aluminum, silicon, titanium, zinc, magnesium, and calcium, are usually used. The reinforcement effectiveness has an especially high silica, and since the improvement effect of workability is large, it is desirable. although especially the surface area of a silica is not restricted — nitrogen adsorption specific surface area (BET adsorption method) — it is — usually — $50\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ — desirable — $70\text{--}250\text{m}^2/\text{g}$ — it is $90\text{--}150\text{m}^2/\text{g}$ more preferably. Since the silanol group which has generally covered the silica front face becomes the cause which reacts with a lithium metal and lithium salt, and spoils the cell engine performance, especially its hydrophobic silica that transposed the surface silanol group to hydrophobic groups, such as a methyl group, as a silica is desirable. The loadings of a reinforcing agent are 1 – 20 % of the weight more preferably 0.5 to 30% of the weight zero to 50% of the weight to a polyether polymer. If there are too many amounts of reinforcing agents, the flexibility of a solid polymer electrolyte film or a cathodic film will be spoiled, and there is a possibility that ion conductivity may become low.

[0023]

The solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention mixes the molding material of above-mentioned this invention, and an electrolyte salt compound meltable to a polyether polymer, fabricates them, and changes.

It is used for the cell using the solid polymer electrolyte as an electrolyte salt compound, and in order to make it combine with the anion which generated with the anode the cation generated with the cathode, it is the compound to which this cation may be moved, and it will not be limited especially if meltable to the polyether polymer used for this invention. Moreover, to carry out bridge formation shaping and use the molding material of this invention as a bridge formation Plastic solid, after bridge formation needs to be meltable. As an example of such an electrolyte salt compound For example, fluorine ion, a chlorine ion, bromine ion, iodine ion, perchloric acid ion, Thiocyanic acid ion, trifluoro methansulfonic acid ion, heptafluoro propyl sulfonic-acid ion, Screw (trifluoromethane sulfonyl) imide ion, screw (heptafluoro propyl sulfonyl) imide ion, Trifluoro sulfone imide ion, tetrafluoro boron acid ion, Nitrate ion, AsF_6^- , PF_6^- , stearyl sulfonic-acid ion, Octyl sulfonic-acid ion, the dodecylbenzenesulfonic acid ion, naphthalene sulfonic-acid ion, The salt which consists of an anion chosen from the group which consists of dodecyl naphthalene sulfonic-acid ion and 7, 7 and 8, and 8-tetracyano-p-quinodimethan ion, and a cation of the metal chosen from the group which consists of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, and Ba is mentioned. When using a giant-molecule solid electrolyte Plastic solid for a lithium-polymer battery especially, LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ are more desirable.

[0024]

Two or more sorts of these alkali-metal salts may be used together. the amount of the electrolyte salt compound used to a polyether polymer — (— the mol of an electrolyte salt compound — a number —)/(the total number of mols of the ether oxygen in a copolymer) — usually — $0.001\text{--}5$ — they are $0.005\text{--}3$, and the amount more preferably set to $0.01\text{--}1$ preferably. If there is too much amount of the electrolyte salt compound used, the mechanical strength of workability, a moldability, and the obtained solid polymer electrolyte film may fall, or ion conductivity may fall. Moreover, if there are too few amounts of an electrolyte salt compound, the ion conductivity of a solid polymer electrolyte Plastic solid will become low, and the cell engine performance will fall.

[0025]

Although it can be used as a cathode ingredient, an ion conductivity electrolyte, etc. of a cell, when using especially as an ion conductivity electrolyte, as for the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention, it is desirable to carry out bridge formation shaping and to use the molding material of this invention as a bridge formation Plastic solid.

the case where carry out bridge formation shaping and the molding material of this invention is used as a bridge formation Plastic solid — after fabricating a molding material — or a bridge is fabricated simultaneously constructed. The approach of not being limited especially as the bridge formation

approach, for example, blending cross linking agents, such as a radical initiator, sulfur, mercapto triazine, and thiourea, and constructing a bridge with heating and the approach of constructing a bridge with an activity radiation are mentioned. The approach of constructing a bridge with activity radiations, such as the approach of constructing a bridge especially using radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, and ultraviolet rays, a visible ray, an electron ray, is desirable. When constructing a bridge by these approaches, it is desirable to use the polyether polymer to which copolymerization of the above-mentioned cross-linking oxirane monomer (c) was carried out.

[0026]

As organic peroxide, they are ketone-peroxides; 1, such as methyl ethyl ketone peroxide and cyclohexanon peroxide, and 1-screw (tert-butyl peroxide). - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, Peroxy ketal; t-butyl hydroperoxide, such as 2 and 2-screw (tert-butyl peroxide) octane, n-butyl -4, and 4-screw (tert-butyl peroxide) valerate, Hydroperoxide, such as a cumene hydroperoxide, 2, 5-dimethyl hexane -2, and 5-dihydro peroxide; Di-t-butyl peroxide, T-butyl-cumyl-peroxide, dicumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide-m-isopropyl) benzene, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (tert-butyl peroxide) hexane, Diacyl peroxide [, such as dialkyl peroxide; benzoyl peroxide], such as 2, the 5-dimethyl -2, and 5-screw (tert-butyl peroxide) hexyne; peroxy ester, such as t-butyl peroxyacetate, is mentioned.

[0027]

As an azo compound, they are azonitrile compounds, such as - azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), and - azobis (2-methyl butyronitrile), and 2 and 2'-azobisisobutyronitril, 2, and 2 '2, 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2 '1, 1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), 2-(carbamoylazo)-isobuthylonitril, and 2-phenylazo-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile.; Azo amide compounds, such as - azobis [2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl) ethyl] propione amide], and 2 and 2'-azobis [2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amide], 2, and 2 '2, 2'-azobis [a 2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propione amide]; 2 and 2'-azobis (2-methyl-N-phenyl propione amidine) dihydrochloride, 2 and 2' azobis [-] [N-(4-chlorophenyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [-] [N-(hydroxyphenyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [-] [2-methyl-N-(phenylmethyl) propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [-] [2-methyl-N-(2-propenyl) propione amidine] dihydrochloride, Azo amidine compounds, such as - azobis (2-methyl propione amidine) dihydrochloride, and 2 and 2 '2, 2' azobis [-] [N-(2-hydroxyethyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, etc. are mentioned.

[0028]

the loadings of a cross linking agent — per polyether polymer 100 weight section — usually — 0.1 - 10 weight section — desirable — 0.2 - 7 weight section — it is 0.3 - 5 weight section more preferably.

[0029]

When using a cross linking agent, a bridge formation assistant can be used together as occasion demands.

As a bridge formation assistant used combining an organic peroxide cross linking agent or an azo compound cross linking agent, fatty-acid metal salts, such as fatty-acid; zinc stearates, such as metal carbonate; stearin acid, such as metal hydroxide; zinc carbonate [, such as a metallic-oxide; calcium hydroxide,], such as a zinc oxide and a magnesium oxide, and basic zinc carbonate, and oleic acid, and magnesium stearate, etc. are mentioned. Moreover, when organic peroxide is used, the compound which has the unsaturated bond of at least two cross-linking can be used for intramolecular. As the example, ethylene dimethacrylate, diallyl phthalate, N, N-m-phenylenedimaleimide, triallyl isocyanurate, trimethylolpropanetrimethacrylate, liquefied vinyl polybutadiene, etc. are mentioned. Two or more kinds can also be used combining these bridge formation assistant. the upper limit of the amount of the bridge formation assistant used — per polyether polymer 100 weight section — desirable — 20 weight sections — more — desirable — 15 weight sections — they are 10 weight sections especially preferably. If there are too many bridge formation assistants, a bridge formation rate may become too much early at the time of bridge

formation, the bloom of surface HE of a bridge formation object may arise, or a bridge formation object may become hard too much.

[0030]

When performing bridge formation by activity radiations, such as ultraviolet rays and an electron ray, a photoinitiator cross linking reagent may be added if needed. As a photoinitiator cross linking reagent, benzyl dimethyl ketal, a trimethylsilyl benzophenone, a benzoin, 4-methoxybenzophenone, benzoin methyl ether anthraquinone, screw (2,4,6-trimethyl benzoyl) phenyl phosphine oxide, etc. are mentioned, for example.

[0031]

An organic solvent and a plasticizer may be added to the molding material of this invention in order to raise ion conductivity. As an organic solvent, aprotic ester and ether are desirable. Moreover, as a plasticizer, a with a molecular weight of 5000 or less polyalkylene glycol is desirable. As these examples, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, a tetrahydrofuran, and ethylene glycol diethylether are mentioned.

[0032]

In case the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention is fabricated, the above-mentioned polyether polymer, an electrolyte salt compound, and if needed, beforehand, you may fabricate, after mixing by the well-known approach with a roll, a Banbury mixer, etc., and at the time of shaping, for example, in an extruder, you may mix and the other above-mentioned compounding agents may be fabricated. Although it is not limited, after especially the combination sequence of each above-mentioned component in the case of mixing fully mixes the component which is hard to decompose with heat, it is desirable to mix the components (for example, a cross linking agent, a bridge formation accelerator, etc.) which react and are easy to decompose with heat for a short time. When adding an organic solvent and a plasticizer, after carrying out shaping bridge formation, it may apply for a long time and may be made to sink in, and you may add to coincidence at the time of mixing.

[0033]

As a configuration of a solid polymer electrolyte Plastic solid, although the shape of tabular, the shape of a sheet, and a film etc. is mentioned, when using as a solid polymer electrolyte of a cell, using by the shape of a film is desirable. Moreover, as a fabricating method, although an extrusion method, a press-forming method, an injection-molding method, the solution cast method, etc. can be used, as for the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention, what was obtained by the extrusion method is more desirable than viewpoints, such as the surface precision and productivity. When it fabricates in the shape of a film especially by extrusion molding, it excels and is suitable for the fluidity at the time of extrusion, or the roll mold-release characteristic of an extrusion film. Moreover, when performing film shaping by the extrusion method, it is most desirable to be based on the die extrusion method which used the twin screw extruder. When carrying out bridge formation shaping and using the molding material of this invention as a bridge formation Plastic solid, according to the configuration of the shaping approach, the bridge formation approach, and a bridge formation object etc., shaping and bridge formation may be performed to coincidence and a bridge may be constructed after shaping.

[0034]

Although especially the shaping approach is not limited when fabricating the solid polymer electrolyte film of this invention by the 2 shaft extrusion method, the extrusion method generally adopted to processing of rubber can be used. That is, the target film-like Plastic solid is acquired by letting it pass to the film dice which installed delivery and this in the head section by rotation of a screw at the head section, carrying out feed of the molding material of this invention from the hopper of an extruder, making it involve in a screw, and softening a polyether polymer with heating from a barrel. Other compounding agents, such as a plasticizer blended the active material blended when using as an electrolyte salt compound and a cathode mentioned later, carbon, and if needed, may be supplied together with a polyether polymer from the hopper inlet port of a twin screw extruder, when blending at the time of shaping, and they may be supplied from the middle of a barrel. 60-130 degrees C and dice temperature are usually performed [the die length (L) of a barrel, and

the ratio with a bore (D) / 10 / 1 - 30/1, and barrel temperature] for 50-120 degrees C and head temperature at 70-130 degrees C.

[0035]

10-50 micrometers of solid polymer electrolyte film thickness obtained by carrying out extrusion molding are usually 15-30 micrometers preferably. 20-150 micrometers of thickness of a cathodic film are usually 30-100 micrometers preferably. When thickness is too thin, there is a possibility that the stability of manufacture may be missing, if too conversely thick, ion conductivity may fall and the output of a cell may not be raised.

[0036]

The solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention can be suitably used as the cathode and ion conductivity electrolyte of a cell.

Although especially the class of cell which can apply suitably the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention is not limited, proton conduction type cells, such as haloid salt cells, such as alkali-metal system cells, such as a lithium, a potassium, and sodium, a zinc-silver chloride, a magnesium-silver chloride, and a magnesium-copper chloride, and a nickel hydride battery, etc. are mentioned, for example. Especially, it is a high voltage and high energy, and a lithium cell with ionic conductivity high in a solid electrolyte is desirable. Moreover, the cell by which an electrolyte consists only of a solid polymer electrolyte as a gestalt of a cell, without including the electrolytic solution is the most desirable.

[0037]

When the above-mentioned cell is a lithium cell, it is desirable to come to have a cathodic film, an anode film, and an ion conductivity electrolyte film, and either is the thing of a cathodic film and an ion conductivity electrolyte film which consists of the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention at least.

When using the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention as an ion conductivity electrolyte, it is desirable like the above-mentioned to use a bridge formation Plastic solid. An ion conductivity electrolyte functions also as a separator of a cathode and an anode while functioning as an ion conductivity electrolyte membrane for which the electrolytic solution is substituted mainly between a cathode and an anode.

[0038]

In using the solid polymer electrolyte Plastic solid of this invention as a cathode of the above-mentioned cell, in case it fabricates the molding material for solid polymer electrolytes of this invention, an active material particle and a conductive particle are blended. As an active material, LiCoO_2 , a lithium manganese multiple oxide, LiNiO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , a lithium vanadium multiple oxide, etc. can be used. Although especially such mean particle diameter is not limited, when using a Plastic solid by the shape of a film, 0.5-30micro is 0.6-20micro more preferably. If these particle diameter is too large, the surface smooth nature of a Plastic solid may fall, and distribution will become difficult if too small. As these loadings, they are 0.5 to 10 times especially preferably 0.3 to 20 times more preferably 0.1 to 50 times preferably to a polyether polymer on weight criteria. When there are too few amounts of active materials, the electrode function of a cathode may become inadequate, and when many [conversely / too], there is a possibility that dispersibility may fall and it may become difficult to process it.

Acetylene black, KETCHIEN black, graphite, etc. are raised as an example of a conductive particle, and KETCHIEN black is used preferably. these loadings — desirable — per [1] active material 100 weight section - 20 weight sections — it is 2 - 15 weight section preferably. If there are too few amounts of a conductive particle, the conductivity of a cathode will become inadequate, and distribution will become difficult if many [conversely / too].

It is desirable to use the solid polymer electrolyte constituent of this invention also as a binder of an active material and a conductive particle in the above-mentioned case.

As an anode ingredient, the occlusion of a metal lithium or a lithium, the alloy which can be emitted, oxide, and a carbon ingredient can be used.

[0039]

[Example]

This invention is not limited by these, although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is more concretely explained to it. All of the used solvent, a monomer, etc. used what performed degassing dehydration processing. All actuation in the example of a comparison and an example was performed on condition that anhydrous among inert gas. In addition, the section in an example and the example of a comparison and % are weight criteria as long as there is no notice.

[0040]

(1) Polymer presentation

500MHz of polymer presentations of a polyether polymer was measured using H-NMR and C13-NMR.

[0041]

(2) Moisture content

The moisture content of a polyether polymer measured the moisture in the toluene solution of this polymer with the curl Fischer water measurement vessel, and after subtracting as a blank the water measurement value of the solvent toluene used for the dissolution, it computed the moisture value in a polymer by having converted it by the concentration of a toluene solution.

[0042]

(3) Weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution (Mw/Mn)

Mw and Mw/Mn were measured according to the following conditions using gel permeation chromatography (GPC).

Equipment: GPC system by TOSOH CORP.

Column: Gby TOSOH CORP.7000 HHR+GMHHR-H

Solvent: DMF (lithium star's picture 5 mmol/L)

The rate of flow: 1 ml/min Column temperature: 40 degrees C

Molecular-weight reference material: Standard polystyrene by the polymer laboratory company

[0043]

(4) Barrel **

At the time of film extrusion molding, the pressure at the time of barrel passage of a molding material (barrel pressure) was measured using the manometer (product made from Dynisco) installed in the barrel section of 15mm this side from the die tip. When changing a pressure, it considered as the average of the pressure field to change. Unit MPa.

[0044]

(5) Film reinforcement

The polyether polymer 100 section and the bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium 22 section were kneaded with the Brabender kneading machine, the No. 3 dumbbell test piece which is the thickness of 2mm was created according to JIS K6251 using this, and tensile strength was measured and evaluated.

[0045]

(6) Film adhesiveness

The following approaches estimated the adhesiveness of a film by examining the detachability of the sample from a polypropylene (it may be hereafter described as PP) film. The constituent for cathodes (the polyether polymer 100 section, the cobalt acid lithium 330 section, bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium 21 section, KETCHIEN black 14 section) kneaded with the Brabender kneading machine was inserted between PP films of two sheets, and press processing was carried out by 5MPa for 100 degrees C and 2 minutes. After piercing this with a width of face of 1 inch in the shape of a strip of paper, a part of PP film of one side was removed, the edge of both which were removed was set to the tension tester, and the peel strength from PP film of the constituent film for positive electrodes was measured in 23 degrees C with 500mm speed of testing for /.

[0046]

(7) Ionic conductivity

Measurement of ionic conductivity carried out press working of sheet metal of the constituent which scoured the bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium 20 section with the Brabender kneading

machine in the polyether polymer 100 section to the sheet with a thickness of 2mm, sandwiched the sheet which carried out the vacuum drying for 72 hours and which was obtained by the temperature of 30 degrees C, and 1 or less mmHg of pressures with the platinum electrode, and computed it by the complex impedance method using electrical-potential-difference 0.5V and the alternating current anodizing process of 5Hz - 13MHz of frequency ranges.

[0047]

(8) The cycle property of a cell

the polyether polymer 3000 section — a bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium — the mol of an electrolyte salt — the mol of the oxygen atom of a number / polyether polymer — the ratio of a number is set to 0.05 — as — adding — photoinitiator cross linking reagent benzyl dimethyl ketal — the three sections — in addition, it often mixed and the constituent for solid polymer electrolytes was obtained. This constituent was supplied to the 2 shaft extruder, and it extruded at the screw temperature of 80 degrees C, rotational frequency 150rpm, and the die temperature of 155 degrees C. The extruded film was continuously stuck on the polypropylene (PP) film, and the bridge was constructed by UV irradiation. The cell was assembled by putting the cathodic film obtained in each example and the example of a comparison in the giant-molecule solid electrolyte film with an average thickness of 50 micrometers obtained by exfoliating in the solid polymer electrolyte thin film on PP film, and making it rival by the lithium metallic foil. The charge-and-discharge property of the cell of 20mmx20mm magnitude was investigated.

The constant-current charge test which charges by 0.2mA to 4.2V, and discharges by 0.2mA to 2.7V was performed. The rate (percentage) of 10 cycle eye and 50 cycle eye discharge capacity when making discharge capacity of 3 cycle eye into 100% was investigated. There are so few decreases of discharge capacity that this value is large, and it is a good result.

[0048]

The example 1 (manufacture of a molding material A) of reference

The autoclave with an agitator was dried, the nitrogen purge was carried out and the triisobutylaluminum 65.1 section, the toluene 217.9 section, and the diethylether 121.6 section were taught. It added with constant speed, having applied the phosphoric-acid 11.26 section for 10 minutes, having set the internal temperature as 30 degrees C, and stirring it. The triethylamine 4.97 section was added to this, the aging reaction was carried out at 60 degrees C for 2 hours, and the catalyst solution was obtained.

[0049]

The autoclave with an agitator was dried, the nitrogen purge was carried out and the n-hexane 1514 section and the catalyst solution 63.3 above-mentioned section were taught. while setting an internal temperature as 30 degrees C and stirring it — ethylene oxide — the 7.4 sections — in addition, it reacts — making — subsequently — the same weight mixing monomer of ethylene oxide and propylene oxide — the 14.7 sections — in addition, it was made to react and seed was formed.

[0050]

The internal temperature was set as 60 degrees C, and the mixed solution which turns into the polymerization reaction mixture in which seed was formed from the ethylene oxide 439.6 section (92-mol %), the propylene oxide 50.4 section (eight-mol %), and the n-hexane 427.4 section was continuously added at uniform velocity over 5 hours. The reaction was continued after addition termination for 2 hours. Polymerization conversion was 98%. Addition stirring of 5% of the toluene solution 42.4 section of a 4 and 4'-thio screw (6-tert-butyl-3-methyl phenol) was carried out as an antioxidant at the obtained slurry. Then, the 0.4 sections of distilled water were added in the slurry stirred for moisture adjustment. After filtering polymer crumb, the vacuum drying was carried out at 40 degrees C, and the fine-particles-like polymer was obtained.

[0051]

Thus, the presentation (content of each monomeric unit) of the obtained polyether polymer A was ethylene oxide unit (EO) 91.5-mol % and propylene oxide unit (PO) 8.5-mol %. Moreover, Mw of this polymer was [10.2 and the moisture of 350,000 and Mw/Mn] 650 ppm.

[0052]

The example 2 (manufacture of molding material B-E) of reference

Except having replaced the distilled water addition with the 0.8 sections, the 1.5 sections, the 0.1 sections, and the 2.7 sections, respectively, it was operated like the example 1 and the molding materials B, C, D, and E with which a moisture content consists of the polyether polymer which are 1,550 ppm, 3,000 ppm, 200 ppm, and 5,500 ppm, respectively were obtained. The ethylene oxide monomer (EO) unit quantity, Mw, and Mw/Mn of each polyether polymer were shown in Table 1.

[0053]

The example 3 (manufacture of a molding material F) of reference

At the time of catalyst preparation, the phosphoric-acid addition was operated like the example 1 of reference except having replaced the 14.5 sections and a triethylamine addition with the 3.31 sections, and having replaced the distilled water addition with the 0.1 sections, and the molding material F which consists of the polyether polymer whose moisture content is 200 ppm was obtained. The ethylene oxide monomer (EO) unit quantity of a polyether polymer, Mw, and Mw/Mn were shown in Table 1.

[0054]

Example 1

The bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium 22 section was mixed to the molding material A of the 100 sections, and the constituent for solid polymer electrolytes was obtained. This constituent was supplied to the twin screw extruder, the cobalt acid lithium 330 section and the KETCHIEN black 13 section were supplied from the middle of a barrel, and it extruded at the screw temperature of 80 degrees C, rotational frequency 150rpm, and the die temperature of 155 degrees C. The extruded film was continuously put and rolled round with a polypropylene film and aluminum foil on the roll. Barrel ** in an extruder was measured by the above-mentioned approach, and it evaluated as an index of extrusion-molding workability.

Moreover, the above-mentioned approach estimated the mechanical strength of a film, adhesiveness (mold-release characteristic from a polypropylene film), ionic conductivity, and the cycle property of a cell. A result is described in Table 1.

[0055]

An example 2, an example 3

Except having replaced with the molding material A and having used the molding material B and the molding material C, respectively, like the example 1, extrusion molding of the film for cathodes was carried out, and it was evaluated. The result was indicated to Table 1.

[0056]

The example 1 of a comparison, the example 2 of a comparison, the example 4 of a comparison
Except having replaced with the molding material A and having used molding materials D, E, and F, respectively, like the example 1, extrusion molding of the cathodic film was carried out, and it was evaluated. The result was indicated to Table 1.

[0057]

The example 3 of a comparison

Using the polyether polymer which replaced with the polyether polymer used for the molding material A in the example 1 of reference, and was used for the molding material D of the example 2 of reference, like the example 1, extrusion molding of the cathodic film was carried out, and it was evaluated except having supplied the tetraethylene glycol wood ether 20 section to the extruder inlet port. The result was indicated to Table 1.

[0058]

[Table 1]

		実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	4
成形材料		A	B	C	D	E	—	F
重合体 物性	EO含有量 (モル%)	91.5	91.4	91.6	91.5	91.5	91.5	91.5
	Mw	350,000	380,000	351,000	340,000	350,000	340,000	200,000
	Mw/Mn	10.2	10.7	10.3	10.5	10.5	10.5	10.5
	水分量 (ppm)	650	1,550	3,000	200	5,500	200	200
配合剤	可塑剤 *1	—	—	—	—	—	20部	—
	バレル圧 MPa	12	10	9	30	8.5	15	12
フィルム 特性	300%引張弾性率	2.8	2.8	2.6	2.8	2.4	0.8	0.8
	剥離強度 (Nm)	0.05	0.05	0.07	0.05	0.08	1.5	2.1
	イオン伝導度 (1/s)	2.3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.8×10^{-5}	2.1×10^{-5}	3.1×10^{-5}	4.1×10^{-5}	2.5×10^{-5}
電池 特性	サイクル特性 10サイクル目 (%)	97	96	93	97	88	94	96
	サイクル特性 50サイクル目 (%)	91	90	88	91	81	88	90

*1 : テトラエチレングリコールジメチルエーテル (ポリエーテル系重合体100部に対する値)

If the molding materials A, B, and C of this invention are used as shown in Table 1, barrel ** of the extruder at the time of extrusion molding becomes low, and can extrude a thin film efficiently. Moreover, a mechanical strength is high and the film obtained has small adhesiveness. The cell by which the flume gap which uses this film for the cathode of a lithium-polymer battery was also excellent in the cycle property is given (examples 1-3).

It is difficult for the example 1 of a comparison and the example 4 of a comparison using the molding material D which consists of the polyether polymer whose moisture content is 200 ppm on the other hand, and a molding material F to have the too high barrel pressure of an extruder, and to fabricate a film stably, or the mechanical strength of a film falls. Moreover, in the example 2 of a comparison using the molding material E which consists of the polyether polymer whose moisture content is 5,500 ppm, the tensile strength of a film was weak, and when the obtained film was used for the cathode of a lithium-polymer battery, it was inferior to the cycle property. Moreover, in the example 3 of a comparison which used tetraethylene glycol wood ether for the polyether polymer whose moisture content is 200 ppm as a plasticizer at the time of kneading, not only the fall of the resin pressure force is not enough, but the tensile strength of a film fell, and since adhesiveness was also strong, handling was difficult.

[0060]

[Effect of the Invention]

In case the molding material of this invention is fabricated to a solid polymer electrolyte Plastic solid, it excels in fabrication nature, and the acquired solid polymer electrolyte Plastic solid is excellent in a mechanical strength and a mold-release characteristic, even if ionic conductivity is high and thin. Moreover, high power and repeat charge and discharge are possible for the cell which has said solid polymer electrolyte Plastic solid, and changes.

[Translation done.]